

## Improvements in or relating to the surface modification of highly dispersed oxides

**Patent number:** DE1163784  
**Publication date:** 1964-02-27  
**Inventor:** BRUENNER DR HELMUT; DIETHER JEAN; SCHUTTE DR DIETER  
**Applicant:** DEGUSSA  
**Classification:**  
 - international:  
 - european: C09C1/30P; C09C3/00P  
**Application number:** DE1962D038532 19620330  
**Priority number(s):** DE1962D038532 19620330

Also published as:

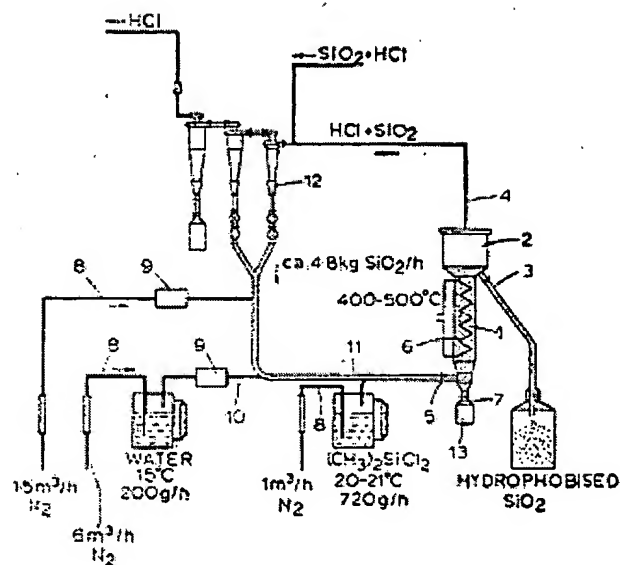


GB1031764 (A)  
 CH450368 (A5)  
 SE302293 (B)

Abstract not available for DE1163784

Abstract of corresponding document: **GB1031764**

<FORM:1031764/C1/1> Highly dispersed oxides, oxide mixtures or mixed oxides of metals and/or silicon obtained from volatile compounds of these metals or silicon by known methods are surface modified by reacting the freshly prepared finely divided oxides under exclusion of oxygen and in the presence of 0.5-2 mols. steam per 100 m.3 surface with any substance A capable of reacting with the free or liberated surface hydroxyl groups. A, preferably 1.5 m.mol./g. oxide, may be an alcohol, aldehyde, ketone, alkali but preferably an alkyl- or aryl- or alkyl-aryl-halogenasilane or -alkoxysilane, numerous examples being listed. Essential deacidification of the oxide to less than 0.5% by weight of hydrogen halide, dehydration to less than 0.9% water and dehalogenation is carried out prior to or advantageously simultaneously with the surface modification reaction. An inert gas, e.g. neon, argon, xenon, a hydrocarbon or tube 28 containing the fibres at a temperature of about 1360 DEG F. whilst a positive external pressure is applied in chamber 105 to the tube 28 and a vacuum is created within tube 28. To prevent any distortion, and, if required, to provide an attenuating force, as the tube 28 collapses inward and the fibres fuse together an upward force is applied to the top of tube 28 by attaching a weight 146 or a motor via a wire to a button on the closed end of tube 28. The combination is then annealed and cooled. The whole of the furnace is water-cooled by a tube 118 running around the outside. Fibres having a core of lanthanum flint glass and a cladding of a borosilicate glass, or a core of arsenic trisulphide glass and a cladding of arsenic sulphide glass, or a core of 1.75 m flint glass cladded with 1.52 m crown or soda lime



**BEST AVAILABLE COPY**

glass may be used. The fibres may also be in tubular form without core parts or they may have central openings extending longitudinally through said core parts. Also the core may be formed from a suitable electrical conducting metallic material such as steel or an amalgam. Devices made according to the invention may be used in the face plates of cathode-ray tubes. Reference has been directed by the Comptroller to Specification 925,335.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 163 784

Internat. Kl.: B 01 j

Deutsche Kl.: 12 g - 5/01

Nummer: 1 163 784

Aktenzeichen: D 38532 IV a / 12 g

Anmeldetag: 30. März 1962

Auslegungstag: 27. Februar 1964

### 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, welches es gestattet, hochdisperse Oxyde, Oxydgemische und Mischoxyde von Metallen und/oder Metalloiden, die durch pyrogene Zersetzung gewonnen worden sind, durch Umsetzung ihrer an der Oberfläche befindlichen OH-Gruppen bleibend in ihren Eigenschaften zu verändern.

Es ist bekannt, hochdisperse Oxyde durch Umsetzung von Metallen oder Metalloiden bzw. deren flüchtigen Verbindungen in Dampfform bei höheren Temperaturen in Gegenwart von hydrolysierend und gegebenenfalls auch oxydierend wirkenden Stoffen oder Stoffgemischen herzustellen. Die Herstellung erfolgt beispielsweise so, daß die umzusetzenden Metalle oder Metalloide bzw. deren flüchtige Verbindungen, insbesondere ihre Halogenide, in der Gasphase dem hydrolysierenden Einfluß von Wasserdampf oder diesen erzeugenden Gasgemischen ausgesetzt werden, wobei sich die entstehenden Oxyde in Form ihrer Aerosole bilden und anschließend bei Temperaturen oberhalb des Taupunktes der bei der Umsetzung entstehenden leicht kondensierbaren, gasförmigen Reaktionsprodukte isoliert werden. Hierbei können die wasserdampfbildenden Gasgemische aus brennbaren, insbesondere Wasserstoff enthaltenden oder diesen bildenden und aus unbrennbaren, vorzugsweise sauerstoffhaltigen Gasen bestehen. Derartige Oxyde fallen mit einer Teilchengröße von weniger als 150 mµ an. Von den als Ausgangsstoffe in Betracht kommenden Verbindungen ist die Verwendung der flüchtigen Halogenide, insbesondere der Chloride oder Fluoride, besonders vorteilhaft. Es ist auch möglich, gleichzeitig von verschiedenen Metallen bzw. Metalloiden oder deren flüchtigen Verbindungen auszugehen und diese zusammen der thermischen Zersetzung zuzuführen, so daß die Oxyde in Form von Mischoxyden abgeschieden werden. Ferner ist es möglich, die verschiedenen erhältlichen Oxyde nachträglich zur Herstellung von Oxydgemischen miteinander zu vereinigen.

Werden für die thermische Zersetzung halogenhaltige Ausgangsstoffe, beispielsweise Siliciumtetrachlorid oder Siliciumtetrafluorid, verwendet, so erhält man Produkte, die infolge ihres hohen Adsorptionsvermögens größere Mengen Halogenwasserstoff und ferner direkt an das Metall- oder Metalloidatom gebundenes Halogen enthalten. Derartige Oxyde reagieren stark sauer. Ihr Gehalt an Halogenwasserstoffsäure kann beispielsweise 0,1% betragen, so daß sich ein  $p_H$ -Wert von etwa 1,8 ergibt. Derartige Oxyde können z. B. hydrophile Eigenschaften aufweisen.

### Verfahren zur Oberflächenbehandlung von hochdispersen Oxyden

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt  
vormals Roessler, Frankfurt/M., Weißfrauenstr. 9

Als Erfinder benannt:

Dr. Helmut Brünner,  
Jean Diether,  
Dr. Dieter Schutte, Rheinfelden (Bad.)

### 2

Es ist ferner bekannt, pulverförmige Kieselsäure durch Behandlung mit Alkylchlorosilanen zu hydrophobieren. Hierbei setzt sich das Chlorsilan auch mit an der Oberfläche der Kieselsäure adsorbiertem Wasser unter Bildung von Salzsäure um. Die so hydrophobierte Kieselsäure muß anschließend von der gebildeten Salzsäure befreit werden.

Die Hydrophobierung wurde ferner bei pulverförmiger Kieselsäure mit Siliconölen vorgenommen. Dazu muß aber die trockene pulverförmige Kieselsäure in einer organischen Flüssigkeit suspendiert werden.

Schließlich hat man bereits auf pyrogenem Wege gewonnene Metalloxyde, die an ihrer Oberfläche freie OH-Gruppen aufweisen, schon mit gasförmigen oder leicht verdampfenden Stoffen, die mit diesen Gruppen unter Verätherung, Veresterung oder Acetalbildung reagieren können, behandelt. Hierzu gehören Stoffe, wie Formaldehyd oder Ketene. Diese Behandlung hat man auch schon nach vorangegangener oder gleichzeitiger Hydrolyse durch Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf vorgenommen.

Ebenso hat man derartige weitgehend wasserfreie Oxyde mit im Dampfzustand befindlichen Alkoholen in einem Fließ- oder Wirbelbett behandelt.

Aus der USA.-Patentschrift 2 993 809 ist es ferner bekannt, hochdisperse Oxyde zwecks Hydrophobierung mit im Dampfzustand befindlichen Silanen zu behandeln. Bei diesem vorbekannten Verfahren wird so vorgegangen, daß das Hydrophobierungsmittel unmittelbar nach der Bildung der Oxyde aus den Halogeniden in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff bei Temperaturen unter 500° C zugegeben wird, d. h., es wird in den Austritt des Brenners selber eingespeist. Aus diesem Grunde muß Vorsorge dafür getroffen werden, daß in diesem kein über-

schüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Die Verbrennung muß also in einem geschlossenen Raum durchgeführt werden, und an Stelle von Sekundärluft müßte ein Inertgas in großen Mengen zur Anwendung kommen. Außerdem findet nach diesem vorbekannten Verfahren die Hydrophobierung in Anwesenheit des bei der Bildung des Oxydes frei werdenden Halogenwasserstoffs statt, so daß dieser in sehr großen Konzentrationen vorhanden ist. Die erhältlichen Produkte weisen deshalb einen  $p_H$ -Wert auf, der 2,0 nicht überschreitet. Ferner besteht nicht die Möglichkeit einer Temperaturkontrolle im Reaktionsraum. Jede Möglichkeit zur Kühlung fehlt. Der geforderte Wasserüberschuß bei der Flammenhydrolyse setzt Grenzen in der Beeinflussung der gewünschten Teilchengröße. Da außerdem die Reaktion ohne Kontrolle abläuft, ist auch die Verweilzeit für die Hydrophobierungsreaktion in keiner Weise zu steuern und die Ausbeute dementsprechend schlecht. Dieses Verfahren läßt sich nicht im technischen Maßstab durchführen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auf pyrogenem Wege gewonnene Metall- oder Metalloxyde durch Umsetzung ihrer an der Oberfläche befindlichen OH-Gruppen in ihren Eigenschaften bleibend zu verändern, z. B. zu hydrophobieren. Hydrophobierte, feinteilige Oxyde konnten jedoch nur selten in einer stabilen Form erhalten werden, da es nicht zu einer chemischen Reaktion mit den OH-Gruppen der Oberfläche, sondern nur zu einer Reaktion mit oberflächlich adsorbiertem Wasser gekommen war. Eine stabile Hydrophobierung kann dagegen nur dann vorliegen, wenn sie durch eine chemische Umsetzung erzielt worden ist. Nur die durch chemische Umsetzung hydrophobierten hochdispersen Oxyde lassen sich nicht mit Wasser aus beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln. Die anderen chemisch nicht mit den OH-Gruppen umgesetzten Produkte gehen bei diesem Ausschütteln in die wäßrige Phase, weil durch den Tetrachlorkohlenstoff die lediglich adsorbierten organischen Moleküle von ihren Oberflächen heruntergelöst werden. Ähnliches gilt auch für die Umsetzung mit anderen Stoffen, die keine Hydrophobierungsmittel sind und bei denen, sofern sie mit Wasser reagieren, eine Reaktion mit den Hydroxylgruppen durch das Vorhandensein von adsorbiertem Wasser oder adsorbiertem Halogenwasserstoff verhindert wird.

Es wurde nun gefunden, daß man hochdisperse Oxyde, Oxydgemische oder Mischoxyde von Metallen und/oder Metalloiden, die durch thermische Zersetzung von flüchtigen Verbindungen dieser Metalle bzw. Metalloide in dampfförmigem Zustand in Gegenwart hydrolysierend und/oder oxydierend wirkender Gase oder Dämpfe erhalten worden sind, durch Umsetzung ihrer an der Oberfläche befindlichen freien oder in Freiheit gesetzten OH-Gruppen mit Stoffen (A), die zur Umsetzung mit Hydroxylgruppen geeignet sind, in einer Wirbelschicht bleibend in ihren Eigenschaften verändern kann, wenn man die Oxyde, Oxydgemische oder Mischoxyde, nach vorangegangener möglichst weitgehender Befreiung von Halogen, Halogenwasserstoff und adsorptiv gebundenem Wasser und nach möglichst homogener Vermischung mit dem Stoff (A), unter Sauerstoffausschluß zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls mit einem Inertgas in kontinuierlichem Betrieb bei Temperaturen von etwa 200 bis etwa 800° C, vorzugsweise von etwa

400 bis etwa 600° C, in einem Wirbelbett behandelt und die festen Reaktionsprodukte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet, wobei man zweckmäßigerweise eine Berührung mit Sauerstoff vor dem Abkühlen auf unter etwa 200° C vermeidet.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren sind, wie bereits ausgeführt, insbesondere solche Oxyde zugänglich, die möglichst weitgehend entsäuert, d. h. von Halogenen und Halogenwasserstoffen, die von ihrer Herstellung herrühren, befreit worden sind. Diese entsäuerten Oxyde weisen im Gegensatz zu den ursprünglichen Produkten einen  $p_H$ -Wert von etwa 4,0 auf. Die Entsäuerung kann nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Behandlung mit Wasserdampf, in einem Drehrohr, auf einem endlosen Stahlband oder in Schneckenförderern bei erhöhten Temperaturen vorgenommen werden. Besonders vorteilhaft läßt sich aber diese Entsäuerung einem älteren Vorschlag entsprechend nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 150 955 durch Behandeln innerhalb eines Behandlungsraumes in Form einer wirbelnden Suspension in einem vorzugsweise aufsteigenden Wasserdampfstrom, der gegebenenfalls zur Regelung des Wasserdampf-Partialdruckes mit einem Inertgas verdünnt ist, bei Temperaturen von etwa 450 bis etwa 800° C unter laufender Entfernung der die Verunreinigungen enthaltenden Gase durchführen. Unter möglichst weitgehend entsäuerten Oxyden sollen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens solche Produkte verstanden werden, deren Gehalt an adsorbiertem Halogenwasserstoff weniger als etwa 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Oxyd, beträgt; vorzugsweise soll dieser Gehalt etwa 0,1 % betragen.

Ferner müssen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden Oxyde möglichst weitgehend oder praktisch vollkommen von Wasser befreit sein, d. h., daß sie weniger als monomolekulare Wasserschicht, d. h. bei einer Oberfläche von etwa 200 m<sup>2</sup>/g weniger als 0,9 % Wasser enthalten sollen. Diese Bedingung wird bei der Durchführung einer gründlichen Entsäuerung automatisch erreicht, insbesondere wenn diese nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 150 955 durchgeführt wird. Andernfalls ist jede an sich bekannte Trocknungsmethode anwendbar. Besonders vorteilhaft ist es, das erfindungsgemäße Verfahren direkt im Anschluß an das Herstellungsverfahren für die zu behandelnden Oxyde durchzuführen, weil in diesem Stadium der Gehalt an adsorbiertem Wasser sehr gering ist. So kann man beispielsweise die erfindungsgemäße Behandlung direkt im Anschluß an die Zyklonabscheidung durchführen.

Besonders vorteilhaft ist es, daß die Entsäuerung und die Oberflächenbehandlung nicht notwendigerweise in getrennten Stufen erfolgen müssen. Die Reaktionsbedingungen der Oberflächenbehandlung sind so bemessen, daß gleichzeitig eine Entsäuerung und Entwässerung stattfinden kann. Auch ist es möglich, eine Nachentsäuerung durchzuführen.

Die Oberflächenbehandlung mit dem oder den Stoffen (A), die zur Umsetzung mit OH-Gruppen geeignet sind, muß in Gegenwart von geringen Wasserdampfmengen vorgenommen werden, weil hierdurch z. B. thermisch abgebaute OH-Gruppen wieder ausgebildet werden. Es empfiehlt sich, auf 100 m<sup>2</sup> Oberfläche des Oxydes etwa 0,5 bis 2,0 mMol Wasser einzusetzen. Zweckmäßigerweise verwendet man

hierfür ein Gas, welches etwa 10 bis 100 g Wasser pro Kubikmeter enthält.

Die zur Umsetzung gelangenden Stoffe (A) sollen in Abhängigkeit von der Oberfläche und dem Behandlungszweck dosiert werden, z. B. weist eine hochdisperse Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g 1 mMol pro Gramm freie OH-Gruppen auf. Demnach sind theoretisch 1 mMol pro Gramm an Stoff (A) einzusetzen. Bei der praktischen Durchführung empfiehlt es sich jedoch, 1,5 mMol pro Gramm zu verwenden.

Der verwendete Wasserdampf kann vorzugsweise mit einem inerten Gas, wie Stickstoff od. dgl., verdünnt werden. Hierdurch wird eine Regulierung des Wasserdampf-Partialdruckes im Behandlungsraum ermöglicht. Seine Einstellung kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden und hängt nur von den jeweiligen Erfordernissen für die Herstellung von Produkten bestimmter Beschaffenheit ab. Im allgemeinen empfiehlt es sich, keinen gesättigten Wasserdampf zu verwenden.

Die Reaktionsprodukte müssen von den gasförmigen Produkten, wie Halogenwasserstoff, überschüssiges Behandlungsmittel usw., vor der Trocknung abgetrennt werden. Hierzu ist es für die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens wesentlich, daß diese Abgase laufend abgezogen werden, d. h., daß sie bereits vor der Abkühlung der Oxyde auf solche Temperaturen, bei denen eine merkliche Wiederaufnahme, beispielsweise durch Adsorption, stattfindet, von den Feststoffteilchen getrennt sein müssen. Weist das behandelte Produkt organische Bestandteile auf, so empfiehlt es sich andererseits, zur Vermeidung von Verbrennungen den Zutritt von Luft oder Sauerstoff erst dann zu gestatten, wenn die Temperatur auf weniger als etwa 200° C abgesunken ist.

Bei der erfindungsgemäßen Behandlung können außer Stickstoff noch alle Gase, in denen das zur Umsetzung gelangende organische Molekül nicht brennbar ist und die keine Reaktion mit den OH-Gruppen eingehen, als Inertgas verwendet werden. Außerdem müssen diese Gase die Reaktionstemperaturen ohne Zersetzungserscheinungen aushalten können. Beispiele hierfür sind Edelgase, Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe.

Zu den Stoffen (A), die zur Oberflächenbehandlung eingesetzt werden können, gehören alle Verbindungen, die in an sich bekannter Weise mit OH-Gruppen, beispielsweise unter Verätherung, Veresterung oder Acetalbildung, reagieren können. Beispiele hierfür sind Alkohole, Aldehyde, Ketone, Alkylenoxyd u. dgl. Besondere Vorteile werden erreicht, wenn man die Oxyde mit den entsprechenden Halogeniden des zu behandelnden Oxydes umsetzt. So kann man beispielsweise Kieselsäure mit Siliciumtetrachlorid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandeln und gelangt dabei zu stabilen vernetzten Agglomeraten der Metalloxyde, die sich durch eine erhöhte Mattierungswirkung auszeichnen. Ferner ist es von besonderem Vorteil, die Oxyde mit Alkali, zweckmäßigerweise mit alkoholischem Alkali, zu behandeln. Auf diese Weise gelingt es beispielsweise, den  $p_H$ -Wert um mehrere Stufen zu heben, was für gewisse Anwendungszwecke der hochdispersen Oxyde vorteilhaft ist.

Bevorzugt werden jedoch solche Stoffe (A) eingesetzt, die zu hydrophoben Produkten führen. Hierzu kann man an sich bekannte Hydrophobie-

rungsmittel, insbesondere Alkyl- oder Aryl- oder gemischte Alkyl-Aryl-Halogensilane verwenden. Beispiele solcher Stoffe sind außer dem bevorzugten Dimethyldichlorsilan Äthyltrichlorsilan, Amyltrichlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Methylchlorosilan, Methylvinylchlorosilan, Trimethylchlorosilan, Diphenyldichlorsilan, Bis-trichlorsilyläthan, Bis-trichlorsilylbenzol.

Ferner sind auch die entsprechenden Ester, wie Äthyltriäthoxysilan, Amyltriäthoxysilan, Vinyltriäthoxysilan, Phenyltriäthoxysilan, Dimethyldiäthoxysilan, Diphenyldiäthoxysilan, Beta-carbäthoxyäthyltriäthoxysilan und Beta-carbäthoxypropylmethyldiäthoxysilan, geeignet. Diese zuletzt genannte Gruppe gehört jedoch nicht zu den bevorzugten Substanzen, da die hierdurch erreichbare Hydrophobierung weniger stabil ist. Ihre Verwendung ist jedoch mit dem Vorteil verbunden, daß bei der entsprechenden Umsetzung kein Halogenwasserstoff entsteht, so daß eine Nachentsäuerung auf jeden Fall unterbleiben kann.

Bei der Auswahl der Behandlungsmittel verwendet man in vorteilhafter Weise solche, die leicht in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können.

Sämtliche Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich in einem einzigen Behandlungsraum gleichzeitig unter Aufrechterhaltung einer wirbelnden Suspension durchführen, d. h. daß sämtliche Operationen, wie Entsäuern, Entfernen des Wassers, Beladen mit dem Behandlungsmittel, Umsetzen mit diesem, Abtrennung der gasförmigen Reaktionsprodukte sowie das Trocknen, in einem Arbeitsgang durchgeführt werden können.

Von besonderer Bedeutung ist ferner, daß die erhaltenen Produkte weiterhin organische Flüssigkeiten zu verdicken vermögen. So wird beispielsweise mit einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hydrophobierten Kieselsäure mit etwa 7% an Paraffinöl, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. ein Gel erhalten. Mit nicht hydrophobierter Kieselsäure ist für die gleiche Wirkung ebenfalls eine Menge von 6 bis 7% erforderlich. Im Gegensatz hierzu zeigen die nach anderen Verfahren hydrophobierten Produkte ein unzureichendes Verdickungsverhalten.

Die Durchführung des Verfahrens kann entweder im Gegenstrom- oder, was zweckmäßiger ist, im Gleichstromverfahren erfolgen. Bei der Durchführung im Gegenstromverfahren kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß man in einem Reaktionsraum, der zweckmäßigerweise eine röhrenförmige Gestalt haben soll, die feinteiligen Oxyde oben einträgt und von unten her in den Raum den gegebenenfalls durch ein Inertgas verdünnten Wasserdampf einleitet und gleichzeitig für eine Beheizung auf die erforderliche Temperatur sorgt. Hierbei wandern die Oxyde entgegen den aufsteigenden Gasen in wirbelnder Bewegung nach unten. Sie können sodann aus dem unteren Teil des Ofens mit Hilfe von an sich bekannten Vorrichtungen ausgetragen werden.

Bei der bevorzugten Durchführung im Gleichstromverfahren geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man die gesamte Behandlung in einem Behandlungsraum vornimmt, der so dimensioniert ist, daß die wirbelnde Suspension ständig nach oben wandern und aus dem oberen Teil des Raumes, vorzugsweise nach Durchlaufen einer Beruhigungszone, laufend abfließen kann. Im oberen Teil des Behandlungsraumes werden die Abgase laufend abgezogen. Die hierin befindlichen Halogenwasserstoffe bzw. die mit-

gerissenen Oxydteilchen können einer Weiterverwertung zugeführt werden. Eine Beruhigungszone kann in bekannter Weise durch eine Vergrößerung des Ofenquerschnittes erreicht werden.

Die Oxyde werden in den Behandlungsraum, vorzugsweise zusammen mit dem Inertgas und/oder dem Wasserdampf, eingespeist und befinden sich in diesem bis zu ihrem Austritt ständig in einer wirbelnden Bewegung, also auch in einer Relativbewegung zu dem Wasserdampf. Sie wandern aber, insgesamt betrachtet, ständig zur oberen Austrittsöffnung des Behandlungsraumes hin. Es handelt sich also um eine Umsetzung nach dem Wirbelschicht- oder Fließbettverfahren. Bei der Durchführung solcher Verfahren ist es wesentlich, daß die zu behandelnden Oxyde eine aufströmbare Teilchengröße haben. Beim Einsatz hochdisperser Oxyde, die in einer Teilchengröße von weniger als 150  $\mu$  gewonnen werden, war es durchaus überraschend, daß sich eine solche Aufwirbelung und eine anschließende Trennung der Feststoffteilchen von dem tragenden Medium durchführen läßt. Dies gilt insbesondere für die Durchführung im Gleichstromverfahren. Es war hierbei auch nicht vorauszusehen, daß sich eine erfolgreiche Behandlung in sehr kurzen Zeiten durchführen läßt.

Die Geschwindigkeit, mit der die zu behandelnden Teilchen durch den Behandlungsraum fließen, muß mindestens so groß sein, daß die Fließbedingungen erfüllt sind. Bei der Behandlung von hochdispersen Oxyden ist dies bereits der Fall, wenn eine Strömungsgeschwindigkeit des tragenden Mediums von etwa 2,0 cm/Sek. erreicht wird. Die Einstellung einer bestimmten Geschwindigkeit kann in einfacher Weise durch eine entsprechende Dimensionierung des Behandlungsraumes und/oder der zugeführten Dampf- bzw. Gasmenge erfolgen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besteht die Möglichkeit, die Verweilzeit der Oxyde im Behandlungsraum durch entsprechende Dimensionierungen zu erhöhen. Ebenso ist es möglich, mehrere Behandlungsräume hintereinanderschalten.

Wichtig für die erfolgreiche Behandlung der Oxyde bzw. der Oxydgemische oder Mischoxyde ist, daß die wirbelnden Feststoffteilchen selber auf die oben angegebenen Temperaturen gebracht werden. Wie lange sie auf diesen Temperaturen gehalten werden, hängt im wesentlichen nur von der gewünschten Beschaffenheit der Endprodukte ab. Bei der Verwendung von intensiv wirkenden Heizvorrichtungen ist die Behandlung bereits nach wenigen Minuten beendet. Verwendet man dagegen weniger wirksame Heizvorrichtungen, so muß die Verweilzeit der Teilchen entsprechend verlängert werden. Eine wirkungsvolle Beheizung des Behandlungsraumes und damit eine erfolgreiche und schnelle Behandlung der Oxyde läßt sich, wie eigene Versuche gezeigt haben, im allgemeinen nicht durch eine Außenbeheizung in befriedigender Weise bewerkstelligen, insbesondere dann nicht, wenn es sich um die Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab handelt. An sich ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht kritisch, auf welche Weise die erforderlichen Temperaturen erzeugt werden. Stets zum Erfolg führend und energisch vorteilhaft ist aber die Verwendung einer Innenbeheizung, vorzugsweise unter gleichzeitiger Zufuhr von heißen Inertgasen. Die Innenbeheizung kann in an sich bekannter Weise durch Infrarotstrahler, durch Hochfrequenzfelder oder durch eine in den Be-

handlungsraum einbrennende Flamme erfolgen. Wegen ihrer guten Wirksamkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Reaktionsmedium wird aber eine ebenfalls bekannte Innenbeheizung durch elektrische Heizkörper, die in einem isolierenden Material, beispielsweise in Quarzröhren, angeordnet sind, bevorzugt. Besonders bewährt haben sich hierbei die sogenannten Heizschwerter, die leicht in einer größeren Anzahl innerhalb des Behandlungsraumes angeordnet sein können.

Es ist ferner zweckmäßig, neben dem Wasserdampf auch ein anderes heißes inertes Gas für die erfindungsgemäße Behandlung mitzuverwenden, und zwar so, daß es die für die Behandlung benötigte Wärmemenge zumindest teilweise liefert. Das Inertgas wird zweckmäßigerweise zusammen mit dem Wasserdampf dem Behandlungsraum zugeführt. Dies kann beispielsweise durch Einspritzen von Wasser mit Hilfe einer Dosierpumpe in einen Erhitzer geschehen.

Eine besonders günstige Variante des Verfahrens sieht vor, die Wasserdampf- und Wärmeerzeugung zu koppeln. Dies kann beispielsweise in bekannter Weise durch das Abbrennen einer oder mehrerer Knallgasflammen erfolgen.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Mitverwendung eines Inertgases durchgeführt, so kann man dieses in bekannter Weise gleichzeitig zur pneumatischen Förderung der zu behandelnden Oxyde sowie der Behandlungsmittel verwenden, indem man sie von unten in den Behandlungsraum einführt und zweckmäßigerweise gleichzeitig den Wasserdampf zuzumischt. Diese pneumatische Förderung ist besonders günstig für die Regulierung der Verweilzeiten im Behandlungsraum. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß man mit relativ geringen Gasmengen arbeiten kann, so daß eine recht geringe Heizleistung ausreichend ist.

Vorteilhaft fällt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ins Gewicht, daß mit einem geringen Energieaufwand eine vollständige und bleibende Umsetzung, z. B. Hydrophobierung, erreicht werden kann und daß hierbei Vorrichtungen verwendet werden können, die keine mechanisch bewegten Teile aufweisen. Aus diesem Grunde können außer metallischen Baustoffen auch keramische Baustoffe eingesetzt werden, wodurch eine höhere Reinheit der Produkte gewährleistet ist.

Eine Vorrichtung, die sich für die Durchführung des Verfahrens als besonders vorteilhaft erwiesen hat, ist durch die Zeichnung wiedergegeben. Sie besteht im wesentlichen aus einem aufrecht stehenden rohrförmigen Ofen 1 mit Zuführungsorganen 5 für die Oxyde, den Wasserdampf und das Behandlungsmittel und einer an seinem oberen Ende befindlichen trichterartigen Erweiterung 2, die als Beruhigungszone dient und einen Abfluß 3 für die behandelten Oxyde sowie einen Austritt 4 für die Abgase besitzt. Schließlich kann bei dieser Vorrichtung noch eine zusätzliche Gasbeheizung 7 vorgesehen sein. An der untersten Stelle des Reaktionsrohres kann eine Vorrichtung 13 für das Abscheiden des Grits vorgesehen werden.

Das Inertgas, beispielsweise Stickstoff, wird über die Leitungen 8 und eventuell über Erhitzer 9 zugeführt. Die benötigte Wassermenge wird über die Leitung 10 zugegeben. Inertgas und Wasserdampf gelangen dann über die Leitung 11 zu dem Ofen. Gleichzeitig wird in die Leitung 11 das Oxyd aus den

Vorratsgefäßen oder aus den Abscheidern 12, die der Produktionsanlage für die Herstellung der Oxyde nachgeschaltet sind, kommend eingespeist, was entweder durch Zentralschleusen oder auch durch eine Schwereförderung geschehen kann. Ferner wird der Leitung 11 das jeweilige Behandlungsmittel mit Hilfe eines Inertgasstromes zugeführt. Das entstehende Gemisch steigt in wirbelnder Suspension im rohrförmigen Teil des Ofens 1 auf. Dort finden unter dem Einfluß der hohen Temperaturen sämtliche Reaktionen statt. Aus der Beruhigungszone 2 gelangt das behandelte Oxyd zu dem Abfluß 3. Vorteilhafterweise kann über der Beruhigungszone noch ein Zyklon angeordnet werden. Der Reaktionsraum ist selbstverständlich nicht auf die zylindrische Form beschränkt. Auch andere Formen, beispielsweise die eines an sich bekannten Kegels, sind möglich. Zweckmäßigerweise soll der Reaktionsraum gegen Wärmeabstrahlungen isoliert sein. Für die Innenbeheizung hat sich eine Ausführungsart besonders bewährt. Es handelt sich um stab- bzw. röhrenförmige, vorzugsweise durch elektrischen Strom betriebene Heizungsorgane, die im Inneren des röhrenförmigen Ofens etwa senkrecht zu seiner Längsachse angeordnet sind. Zweckmäßigerweise werden diese Heizungsorgane so eingebracht, daß sie in ihrer Längsachse jeweils um 60° gegeneinander verstellt sind.

#### Beispiel 1

In eine Vorrichtung, die derjenigen der Zeichnung entspricht und die ein Fließbettvolumen von 100 l aufweist, werden stündlich 4,5 kg hochdisperse Kieselsäure mit einem  $p_H$ -Wert von 1,8 zusammen mit 6 m<sup>3</sup>/Std. Stickstoff und 200 g/Std. Wasserdampf mit einem Beladungsgas eingespeist. Das Beladungsgas besteht aus Stickstoff und wird in einer Menge von 1 m<sup>3</sup>/Std. eingesetzt. Es wird mit 720 g/m<sup>3</sup> Dimethyldichlorsilan versetzt. Im Inneren des Ofens wird eine Temperatur von 400 bis 500° C mit Hilfe einer elektrischen Innenheizung aufrechterhalten. Die Fließgeschwindigkeit der wirbelnden Suspension beträgt 7 bis 8 cm/Sek.; die Verweilzeit insgesamt 18 bis 20 Minuten. Nach Austritt aus dem Ofen weist die Kieselsäure einen  $p_H$ -Wert von 3,8 auf. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist das Produkt nur wenig verändert. Die BET-Oberfläche beträgt 310 m<sup>2</sup>/g, das Schüttgewicht 30 g/l und das Rüttelvolumen 22,3 g/l. Das Produkt neigt nur wenig zur Agglomeration.

#### Beispiel 2

Eine durch Flammenhydrolyse von SiF<sub>4</sub> gewonnene Kieselsäure wird in einem Wirbelbett bei etwa 800° C nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 150 955 entsäuert. In einem kaskadenförmig hinter die Entsäuerungsanlage geschalteten zweiten Wirbelbett wird diese Kieselsäure, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit Dimethyldichlorsilan umgesetzt. Das Produkt zeigt folgende Eigenschaften:

Schüttgewicht .....	32 g/l
Rüttelvolumen .....	23,5 g/l
$p_H$ -Wert .....	3,7

#### Beispiel 3

Eine hochdisperse Kieselsäure mit einem  $p_H$ -Wert von 4,0 wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, in einem auf etwa 200° C beheizten Fließbett mit etwa 7 m<sup>3</sup>/Std. Stickstoff bei einer Fließgeschwindigkeit

von 3 bis 5 cm/Sek. mit einer 10%igen alkoholischen Kalilauge behandelt. Die Kalilauge wird mit Hilfe einer Zerstäubungsdüse in den Injektorstickstoff mit 0,8 m<sup>3</sup>/Std. eingedüst. Das erhaltene Produkt weist einen  $p_H$ -Wert von 8,3 auf; sein Kaliumgehalt beträgt 1,03%, sein Glühverlust 1,03% und seine Oberfläche 200 m<sup>2</sup>/g. Eine Gelbildung dieses Produktes in Wasser findet bei Einsatz einer Menge von 8,6 g in 100 ml statt. Bei dem unbehandelten Produkt werden 15,4 g benötigt. In Butanol bewirkt beispielsweise eine Menge von 5,8 g/100 ml eine Gelbildung, während bei dem unbehandelten Produkt hierfür etwa 19,7 g benötigt werden. In Tetrachlorkohlenstoff werden von dem behandelten Produkt 5,6 g und vom unbehandelten Produkt 6,2 g benötigt.

#### Beispiel 4

Es wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, verfahren, jedoch beträgt die Fließbetttemperatur 600 bis 800° C, und es werden stündlich 6 bis 8 m<sup>3</sup> Injektorstickstoff und 1 kg/Std. Wasser, 4 kg/Std. hochdisperse Kieselsäure sowie 400 g Siliciumtetrachlorid, das sind 10 Gewichtsprozent, eingespeist. Die Fließgeschwindigkeit beträgt 4 bis 8 cm/Sek., die Verweilzeit beträgt insgesamt 2 bis 5 Minuten. In dieser Zeit finden sowohl eine Vernetzung als auch eine Entsäuerung des Produktes statt. Dieses zeigt einen  $p_H$ -Wert von etwa 40 und zeichnet sich durch eine besonders stabile Agglomeration aus.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von hochdispersen Oxyden, Oxydgemischen oder Mischoxyden von Metallen und/oder Metalloiden, die durch thermische Zersetzung von flüchtigen Verbindungen dieser Metalle bzw. Metalloide in dampfförmigem Zustand in Gegenwart hydrolysierend und/oder oxydierend wirkender Gase oder Dämpfe erhalten worden sind, durch Umsetzung ihrer an der Oberfläche befindlichen freien oder in Freiheit gesetzten OH-Gruppen mit Stoffen (A), die zur Umsetzung mit Hydroxylgruppen geeignet sind, in einer Wirbelschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxyde, Oxydgemische oder Mischoxyde nach vorangegangener möglichst weitgehender Befreiung von Halogen, Halogenwasserstoff und adsorptiv gebundenem Wasser und nach möglichst homogener Vermischung mit dem Stoff (A) unter Sauerstoffausschluß zusammen mit geringen Wasserdampf-mengen und gegebenenfalls mit einem Inertgas in kontinuierlichem Betrieb bei Temperaturen von etwa 200 bis etwa 800° C, vorzugsweise etwa 400 bis etwa 600° C, in einem Wirbelbett behandelt und die festen Reaktionsprodukte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet, wobei man zweckmäßigerweise eine Berührung mit Sauerstoff vor dem Abkühlen auf unter etwa 200° C vermeidet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stoff (A) alkoholisches Alkali, Siliciumtetrachlorid oder ein Alkyl-, Aryl- oder ein gemischtes Alkyl-Aryl-Halogensilan bzw. einen entsprechenden Ester verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit dem Stoff (A) vermischten Oxyde gemeinsam mit dem tragenden Medium dem Wirbelbett zuführt und aus dem

oberen Teil, vorzugsweise nach Durchlaufen einer an sich bekannten Beruhigungszone, laufend abzieht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in einem an sich bekannten innenbeheizten Wirbelbett durchführt. 5

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die benötigte Wärme in an sich bekannter Weise teilweise in Form von Wasserdampf und/oder eines heißen Inertgases zuführt. 10

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den für die Be-

handlung erforderlichen Wasserdampf und die benötigte Wärme in an sich bekannter Weise ganz oder teilweise durch Abbrennen einer oder mehrerer Knallgasflammen erzeugt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampf und/oder das Inertgas in an sich bekannter Weise gleichzeitig zur pneumatischen Förderung der Reaktionspartner verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschriften Nr. 1 074 559, 953 010;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 993 809.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



